強ひずみ加工を施した Al-Cu 合金の 陽極酸化膜の耐孔食性

孫 仁俊^{1,*} 中野博昭² 大上 悟² 小林繁夫³
福島久哲² 堀田善治²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³九州産業大学工学部物質生命化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 5 (2008), pp. 353-359

© 2008 The Japan Institute of Metals

Pitting Corrosion Resistance of Anodized Aluminum-Copper Alloy Processed by Severe Plastic Deformation

In-Joon Son^{1,*}, Hiroaki Nakano², Satoshi Oue², Shigeo Kobayashi³,
Hisaaki Fukushima² and Zenji Horita²

¹Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813-8503

The effect of equal-channel angular pressing (ECAP) on the pitting corrosion resistance of anodized Al-Cu alloy was investigated by electrochemical techniques in a solution containing 0.2 mol/L of AlCl₃ and also by surface analysis. The time required before initiating pitting corrosion of anodized Al-Cu alloy was longer with ECAP than without, indicating improvement in the pitting corrosion resistance by application of ECAP. Second phase precipitates were present in Al-Cu alloy matrix and the size of these precipitates was greatly decreased by application of ECAP. The precipitates composed of Si and Al-Cu-Si-Fe-Mn were not oxidized during anodization, and the anodic oxide film were absent at the boundary between the normal oxide films and these impurity precipitates. The pitting corrosion of anodized Al-Cu alloy occurred preferentially around these precipitates, the improvement of pitting corrosion resistance of anodized Al-Cu alloy by ECAP appears to be attributable to a decrease in the size of precipitates, which act as origins of pitting corrosion.

(Received November 15, 2007; Accepted February 5, 2008)

Keywords: aluminum-copper alloy, equal-channel angular pressing, anodizing, pitting corrosion, sealing

1. 緒 言

ジュラルミンおよび超ジュラルミンに代表される Al-Cu 合金は優れた機械的特性を持つため、強度を要する航空機用の高張力 Al 合金として広く使用されている¹⁾。しかし、強度を改善するために添加される合金元素の Cu は金属間化合物 Al₂Cu を形成し、これが Al に対してカソードとして作用するため、局部腐食である孔食が発生しやすくなる²⁻⁴⁾。Al-Cu 合金は、通常、陽極酸化(アルマイト処理)を施して使用されることが多い。

一方、近年、強ひずみ加工である ECAP(equal-channel angular pressing)処理により Al 合金の結晶粒をサブミクロンあるいはナノレベルまで微細化して、強度および延性等の機械的特性を改善することが注目されている⁵⁻⁸⁾。しかし、ECAP 処理された合金の耐食性についてはこれまでほとん

ど報告されていない。著者らは前報において、Al および Al-Mg 合金の耐孔食性は ECAP 処理により改善されるが、陽極酸化後の Al-Mg 合金の耐孔食性は ECAP 処理をした方が悪くなることを報告した⁹⁻¹²⁾。陽極酸化した Al 合金の耐孔食性は合金元素により異なり、耐孔食性に及ぼす ECAP 処理の影響も合金元素により異なることが予想される。そこで本研究では合金元素として Cu を選び、Al-Cu 合金の陽極酸化後の耐孔食性に及ぼす ECAP 処理の影響について調査した。Al-Cu 合金の耐孔食性を電気化学的手法を用いて調べ、表面解析により、陽極酸化した Al-Cu 合金の耐孔食性が ECAP 処理により変化する要因について検討した。

2. 実 験 方 法

AA2024 合金(4.58% Cu, 0.10% Si, 0.24% Fe, 0.64% Mn, 1.38% Mg, 0.18% Zn, 0.02% Cr, 残部 Al)を供試材として用い、以下 Al-Cu 合金と称する。供試材は 833 K, 1 時間の溶体化処理後、氷水中に焼入れし、直ちに 683 K, 1 時間の時

* 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyusyu University)

効処理を行った。

Fig. 1 に ECAP 法による歪み導入の模式図を示す。同じ断面積を持ち、90 度で屈曲して上部から側部へ貫通する穴、すなわちチャンネルを有する金型(ダイ)を用い、上部から供試材を装入して強制的に押し出すことにより屈曲部で試料内に剪断歪みを導入した。試料を 1 回 ECAP 処理した時に導入される相当歪みは約 1 である¹³⁾。ECAP は室温で行い、潤滑剤として二硫化モリブデンを使用した。ECAP は試料を長軸の回りに 90°ずつ回転する、いわゆる Route Bc という方法¹⁴⁾で 6 回行った。結晶粒径は ECAP 処理前が 30–40 μm 、ECAP 処理後は 0.3–0.5 μm となることが TEM 観察により確認されている¹⁵⁾。

陽極酸化の前処理として、エメリー紙(No. 1500)で研磨した供試材を NaOH 0.75 mol/L、298 K の水溶液中で 30 秒間エッチングし、次に HNO₃ 0.48 mol/L の水溶液で 30 秒間中和した後、メタノールと過塩素酸の混合溶液(MeOH : HClO₄ = 4 : 1, 293 K)において、10 V の電圧で 5 分間電解研磨を行った。陽極酸化は H₂SO₄ 1.53 mol/L および Al₂(SO₄)₃·16H₂O 0.0185 mol/L を含む 293 K の水溶液中で 100 rpm のスターラー攪拌を行いながら、200, 400 A/m² の定電流電解により 20 分間行った。陽極酸化後、直ちに供試材を 368 ± 1 K の純水に 20 分間浸漬し、封孔処理を行った。陽極酸化膜の膜厚は渦電流式膜厚計により測定した。膜厚は ECAP 処理の有りに関らず、200 A/m² の定電流電解では約 18 μm 、400 A/m² では約 30 μm であることが確認された。

以下の腐食試験においては、供試材のエッジからの腐食を防止するため、 $\phi 0.6$ cm の評価面を残し、それ以外は防水テープにより被覆した。供試材を AlCl₃ 0.2 mol/L の pH2.8, 298 K の水溶液に大気中で 30 分間浸漬後、測定開始電位を -0.9 V、測定終了電位を 4 V (vs. 飽和 KCl, Ag/AgCl) とし、電位掃引法により 1 mV/s の速度で卑な電位から貴な電位に移行させ分極曲線を測定した。また、同溶液中に供試材を 30 分間浸漬した後、1.2 V vs. NHE の定電位に保持し、アノード電流密度の経時変化を調べた。陽極酸化および分極曲線測定時の供試材の電位は、参照電極として飽和 KCl, Ag/AgCl 電極(0.197 V vs. NHE, 25°C)を用いて測定したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。なお、いずれも対極には白金を用いた。陽極酸化膜の表面形態および孔食部

Fig. 1 Schematic diagram of ECAP.

の形態は FE-SEM, SEM, EDX, EPMA により観察した。

3. 結果および考察

3.1 耐食性に及ぼす ECAP 処理の影響

Fig. 2 に 200 A/m² で陽極酸化した Al-Cu 合金の分極曲線に及ぼす ECAP 処理の影響を示す。腐食電位からアノード方向に分極させると、ECAP 処理の有りに関らず、0 V 近傍の電位で電流密度が増加した。この電流密度の増加は孔食の発生によるものである。また、孔食電位(E_{pit})からアノード方向にさらに分極させると何れもアノード電流密度は徐々に増加した。この電流密度の増加は孔食の成長によるものと考えられる。孔食電位は ECAP 処理した方が僅かに貴に移行しており、また、孔食電位 ~4 V におけるアノード電流密度も ECAP 処理を行った方がより小さくなっていることから、ECAP 処理により耐孔食性が改善されることが示唆される。

各電流密度において陽極酸化を行った Al-Cu 合金を 0.2 mol/L の AlCl₃ 溶液中で 1.2 V (vs. NHE) に保持した場合の電流密度の経時変化を Fig. 3 に示す。Al-Cu 合金のアノー

Fig. 2 Effect of ECAP on the polarization curves of anodized Al-Cu alloy in a solution containing 0.2 mol·L⁻¹ of AlCl₃. (Anodized at 200 A·m⁻²)

Fig. 3 Time-dependence of the anodic current densities of anodized Al-Cu alloy at constant potential of 1.2 V in 0.2 mol·L⁻¹ of AlCl₃. ○●: anodized at 200 A/m², □■: 400 A/m², ○□: without ECAP, ●■: with ECAP

ド電流密度はある時間で急激に増加した．これは孔食が発生したためである．何れの陽極酸化の電流密度においても，ECAP 処理を行った方が孔食が発生するまでに長時間を要した．すなわち，陽極酸化した Al-Cu 合金の耐孔食性は，ECAP 処理により改善された．一方，Al-Mg 合金については，陽極酸化後の耐孔食性は ECAP 処理をした方が悪くなることを著者らは既に報告しており^{11,12)}，陽極酸化した Al 合金の耐孔食性に及ぼす ECAP 処理の影響は合金元素により異なることが分かった．Al-Cu 合金の陽極酸化の電流密度の影響をみると，電流密度が高くなるほど孔食発生までの時間は長くなった．本研究では，陽極酸化の時間を 20 分間と一定にしているため，陽極酸化の電流密度が高くなるほど陽極酸化膜が厚くなる．このため，陽極酸化の電流密度が高い方が孔食発生までの時間が長くなったと考えられる．ところで，電流密度の経時変化のほとんどの曲線において，アノード電流密度の小刻みな変動が観察された．電子顕微鏡観察により，孔食の発生する環境条件下において，はじめ多数の孔食が発生するが，それらの多くは不安定で多くのものは再不動態化されてしまい，初期に進行し易い孔食だけが成長を続けてマクロな孔食となることが報告されている¹⁶⁾．Fig. 3 における電流密度の小刻みな変動は，孔食部において孔食と再不動態化が繰り返し生じていることを示唆している．

3.2 陽極酸化膜の表面形態

ECAP 処理した Al-Cu 合金の電解研磨後の表面を SEM および EDX により調べた．Al-Cu 合金表面の SEM 像，EDX スペクトルを Fig. 4 に示す．表面の SEM 像(a)から，Al-Cu 合金には第 2 相析出物が多数存在していることが分かる．析出物が存在していない Al-Cu 素地の EDX スペクトル(b)では Al, Cu, Mg のみが検出され，Al 素地に微量の Cu, Mg が固溶していることが分かった．一方，析出物が存在している箇所の EDX スペクトル(c, d, e)ではそれぞれ Si(c), Al, Cu, Mg(d), Al, Cu, Si, Fe, Mn(e)が検出され，こ

れらの析出物は Si(c), Al-Cu-Mg 系金属間化合物(d), Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物(e)であると予想される．Al-Cu-Mg 系金属間化合物は Al_2CuMg として，Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物は $(\text{Fe}, \text{Mn})_x\text{Si}(\text{Al}, \text{Cu})_y$ として存在することが報告されている¹⁷⁾．

ECAP 処理した Al-Cu 合金の陽極酸化膜についても，表面を SEM, EDX により調べた．その結果を Fig. 5 に示す．陽極酸化膜の表面(a)には析出物に由来する欠陥部が数多く存在していることが分かる．正常な酸化膜の EDX スペクトル(b)では酸化膜の構成成分である Al, O, S のみ検出された．酸化膜中の一部欠陥部の EDX スペクトル(c, d)では Cu, Si, Fe, Mn(c)と Si(d)が検出され，Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物と Si であることを裏付けている．これらの析出物は陽極酸化の際に酸化されずに，そのまま Al の酸化膜中に残存し欠陥部を形成していると考えられる．一方，Al-Cu 合金の素地に多数存在した Al-Cu-Mg 系金属化合物は陽極酸化後には検出されなかった．その箇所の EDX スペクトル(e)では正常な酸化膜の成分である Al, O, S のみ検出された．Al-Cu-Mg 系金属間化合物は陽極酸化の際に溶解したため，その箇所には孔のような欠陥部が形成されていた．以上の Al-Cu 合金の陽極酸化前後における表面形態については ECAP 処理を行っていない Al-Cu 合金についても同様の結果が得られた．

Fig. 6 に Al-Cu 合金の陽極酸化前後における平均的な箇所の SEM 観察像を示す．図中 [(a), (b)] の微細な析出物は合金元素からなる Si, Al-Cu-Mg 系金属間化合物，Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物である．陽極酸化前の Al-Cu 合金 [(a), (b)] に着目すると析出物は，ECAP 処理の有り無しに関わらず存在するが，ECAP 処理を行った方が微細な析出物(図(b)中の矢印の箇所)が増加しており，その分大きな析出物が減少した．ECAP 処理では第 2 相粒子を細かく分断することができると言われており^{6,18)}，本研究においても，ECAP 処理により析出物が小さくなった．陽極酸化

Fig. 4 SEM image and EDX spectra of Al-Cu alloy with ECAP after electropolishing.

Fig. 5 SEM image and EDX spectra of Al-Cu alloy with ECAP after anodization at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 20 min.

(a), (c) : without ECAP
(b), (d) : with ECAP

Fig. 6 Effect of ECAP on the morphology of Al-Cu alloy (a, b) and anodized Al-Cu alloy (c, d).

後においても、ECAP 処理により第 2 相析出物のサイズが減少したため、酸化膜中の欠陥部のサイズも小さくなっていた [(c), (d)]. すなわち、陽極酸化前の析出物のサイズが、陽極酸化後においてもそのまま反映された。

FE-SEM を用いて ECAP 処理を行っていない Al-Cu 合金の陽極酸化後の表面形態を更に詳細に観察した。その結果を Fig. 7 に示す。Al-Cu 合金の陽極酸化膜(c)には正常部(d)と欠陥部 [(a), (b), (e)] が混在していた。正常部(d)には封孔処理により形成された網状構造のアルミナ水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が観察された。また、Al-Cu-Mg 系金属間化合物の溶解により形成されたと思われる孔のような欠陥部にも正常部と同じ網状構造のアルミナ水和物が形成されていた [(a), (b)]. 一方、Si あるいは Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間

化合物の箇所(e)には析出物が酸化されずにそのまま残存していた。また、析出物とアルミナ水和物の境界部には空隙が認められた。

ECAP を行った Al-Cu 合金の陽極酸化膜にも、Fig. 8 に示すように、正常部(b)と欠陥部 [(a), (d), (e)] が混在していた。正常部(b)と Al-Cu-Mg 系金属間化合物の溶解部 [(a), (e)] には網状構造のアルミナ水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が観察された。Si あるいは Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物の箇所(d)には析出物が酸化されずにそのまま残存していた。

以上の結果から、陽極酸化の際に、Si および Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物は酸化されずにそのまま酸化膜中に残存し、欠陥部を形成することが分かった。また、その析出物と酸化膜との境界部に空隙が認められた。一方、Al-Cu-Mg 系金属間化合物は溶解し、孔状の欠陥部を形成するが、その箇所には正常なアルミナ水和物が形成されていた。

3.3 陽極酸化に及ぼす ECAP 処理の影響

Fig. 9 に Al-Cu 合金を各電流密度において陽極酸化した際の陽極電位の経時変化を示す。ここで示す陽極電位は、陽極酸化膜によるオーム降下分を含むものであり、酸化膜の抵抗に依りて大きく変化する。(b)のグラフは(a)のグラフの時間軸を長くしたものである。陽極電位は初期に約 4 V まで急激に高くなったが、4~6 V までは緩やかに増加した。その後は再び急激に高くなり、ピークを示した後、徐々に低下しほぼ一定の値となった。ピークまでの電位の増加はバリエー型皮膜の形成に、その後の電位の低下と定常状態はポラス型皮膜の形成と成長に対応している。陽極酸化中に合金成分の溶解によると思われる大量のガス発生が試料の表面から観察された。Al より酸化しやすい Mg を含んでいる Al-Cu-Mg 系金属間化合物 (Al_2CuMg) は陽極酸化の際に合金成分の溶解により大量の酸素ガスが発生することが報告されていることから¹⁹⁾、4~6 V 間の陽極電位の増加速度の低下は酸

Fig. 7 FE-SEM images of anodized Al-Cu alloy without ECAP. (Anodized at $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 20 min)

Fig. 8 FE-SEM images of anodized Al-Cu alloy with ECAP. (Anodized at $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 20 min)

Fig. 9 Time-dependence of anode potential of Al-Cu alloy during anodization at different current densities in a solution containing $1.53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of H_2SO_4 and $0.0185 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at 293 K.

素発生によるものと考えられる。本実験においても陽極酸化の際に Al-Cu-Mg 系金属間化合物が溶解し、酸化膜中に孔状の欠陥を形成することが確認されている。しかし、ECAP 処理の有無による陽極電位の有意差はほとんど認められなかった。よって、陽極酸化膜の形成挙動に及ぼす ECAP 処理の影響はほとんどないと考えられる。

3.4 孔食部の表面解析

ECAP 処理を行った Al-Cu 合金を陽極酸化後、 0.2 mol/L の AlCl_3 溶液中で 1.2 V の定電位にて孔食を発生させた。その孔食初期の状況を SEM, EDX により調べた結果を Fig. 10 に示す。図(a)の中央部に長さ $15 \mu\text{m}$ 程度の孔食が認められる。陽極酸化膜の正常部の EDX スペクトル(c)には、

Fig. 10 SEM image and EDX spectra of anodized Al-Cu alloy with ECAP after kept at 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution. (Anodized at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 20 min)

Fig. 11 EPMA images of anodized Al-Cu alloy without ECAP after kept at 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution. (Anodized at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 20 min)

酸化膜の構成成分と思われる Al, O, S のみが検出された。孔のような欠陥部と見られる箇所の EDX スペクトル(b)にも正常な酸化膜(c)と同様の成分のみが検出され、この箇所は Al-Cu-Mg 系析出物の溶解部であることを裏付けている。孔食内部の EDX スペクトル(d)には Cu, Si, Mn, Fe が検出されており、陽極酸化した Al-Cu 合金の孔食は、Al-Cu-Si-Fe-Mn 系析出物の周辺で生じていることが分かった。ECAP 処理を行っていない Al-Cu 合金についても同様の結果が得られた。

ECAP 処理を行っていない Al-Cu 合金の陽極酸化膜の孔食部を EPMA にて更に詳細に観察した結果を Fig. 11 に示す。図(a)の中央部に孔食が認められ、この箇所の特性 X 線像においては陽極酸化膜の構成成分である S(b), O(d)が検出されていないので、孔食部は陽極酸化膜を貫通しており、

孔食は深いことが分かる。Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物に由来する Cu, Si, Fe, Mn の濃度は孔食部で高くなっていた [(e), (f), (g), (h)]。この結果から、孔食は Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物の周辺で生じていることが分かった。NaCl 水溶液中での Al(AA1100), Si, Al_3Fe , Al_2Cu の浸漬電位はそれぞれ、 -0.83 , -0.26 , -0.56 , -0.73 (vs. SCE)と報告されており²⁰⁾, Si, Cu, Fe を含んでいる Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物の浸漬電位も Al より貴であると予想される。Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物の析出物と陽極酸化膜の境界部には空隙が認められ、正常な酸化膜が形成されていない。(Fig. 7, Fig. 8)そのため、析出物と陽極酸化膜の境界部から優先的に腐食していると考えられる。なお、孔食部は空洞となっていることから、孔食がある程度進行すると析出物は陽極酸化膜から欠落すると予想される。

Figs. 2, 3 に示すように、陽極酸化した Al-Cu 合金の耐孔食性は、ECAP 処理を行った方が良かった。ECAP 処理を行った方が、陽極酸化膜に残存する Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物のサイズは小さくなっており [Fig. 6(d)], また、孔食はこの析出物周辺で優先的に生じていることから、ECAP 処理を行うことにより耐孔食性が改善されたのは、陽極酸化膜中の Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物のサイズが小さくなったためと考えられる。

一方、陽極酸化した Al-Mg 合金の場合、その耐孔食性は、ECAP 処理を行った方が悪くなることが報告されており^{11,12)}、本研究の Al-Cu 合金とは逆の傾向を示す。陽極酸化した Al-Mg 合金の孔食も析出物の周辺から開始するが、孔食開始時に Al 酸化膜にクラックが発生する。ECAP 処理により Al-Mg 合金の内部応力が増加するため、陽極酸化膜の内部応力も増加し、酸化膜にクラックが生じ易くなり、その結果、耐孔食性が悪くなることが報告されている²¹⁾。しかし、本研究の Al-Cu 合金においては、Fig. 10 に示すように孔食の際、Al 酸化膜にクラックの発生は認められなかった。このため、Al-Cu 合金では ECAP 処理による析出物の微細効果のみが表われ耐孔食性が改善されたと考えられる。

4. 結 論

陽極酸化した Al-Cu 合金の耐孔食性に及ぼす ECAP 処理の影響について電気化学的手法を用いて調べた。陽極酸化した Al-Cu 合金に孔食が発生までの時間は、ECAP 処理を行った方が明らかに長くなっており、ECAP 処理により耐孔食性が改善されることが分かった。Al-Cu 合金には合金元素からなる第 2 相析出物が存在しているが、この析出物は ECAP 処理により分断され微細となった。析出物の中でも Si および Al-Cu-Si-Fe-Mn 系金属間化合物は陽極酸化の際に酸化されず酸化膜中にそのまま存在し、欠陥部を形成していた。陽極酸化した Al-Cu 合金の孔食は、この析出物の周辺から開始した。ECAP 処理を行うと析出物が分断され微細になることから、ECAP 処理により陽極酸化 Al-Cu 合金の耐孔食性が改善されたのは孔食の起点になる析出物のサイ

ズが減少したことによるものと考えられる。

本研究は、(株)日本アルミニウム協会のアルミニウム研究助成(平成 18 年度)により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) M. Nakai and T. Eto: Mater. Sci. Eng. **A285**(2000) 62-68.
- 2) G. S. Chen, M. Gao and R. P. Wei: corrosion **52**(1996) 8-15.
- 3) R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie and G. L. Zender: J. Electrochem. Soc. **144**(1997) 2621-2628.
- 4) J. R. Scully, T. O. Knight, R. G. Buchheit and D. E. Peebles: Corr. Sci **35**(1993) 185-195.
- 5) R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci. **51**(2006) 881-981.
- 6) Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran and T. C. Lowe: *Ultrafine Grained Materials II*, (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 2002).
- 7) Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko and T. G. Langdon: Adv. Mater. **17**(2005) 1599-1602.
- 8) M. Murayama, Z. Horita and K. Hono: Acta Mater. **49**(2001) 21-29.
- 9) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: J. Japan Inst. Metal. **69**(2005) 892-898.
- 10) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: Mater. Trans. **47**(2006) 1163-1169.
- 11) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: J. Japan Inst. Metal. **70**(2006) 534-540.
- 12) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: Mater. Trans. **48**(2007) 21-28.
- 13) Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Scripta Mater. **35**(1996) 143-146.
- 14) Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto and T. G. Langdon: Mater. Sci. Tech. **16**(2000) 1239-1245.
- 15) Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: Metallurgical and Mater. Trans. A **31A**(2000) 691-701.
- 16) G. Ito: *Corrosion Science and Engineering* (in Japanese, Corona Publishing Co., Tokyo, 1973) pp. 306-315.
- 17) M. Gao, C. R. Feng and R. P. Wei: Metallurgical and Mater. Trans. A **29A**(1998) 1145-1151.
- 18) V. V. Stolyarov, R. Lapovok, I. G. Brodova and P. F. Thomson: Mater. Sci. Eng. **A357**(2003) 159-167.
- 19) Y. Liu, A. M. Arenas, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, H. Habazaki and K. Shimizu: Corr. Sci. **48**(2006) 1225-1248.
- 20) J. R. Davis: *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys* (ASM International, UAS, 1999) pp29.
- 21) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: J. Japan Inst. Metal. **72**(2008) 27-34.